

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicants:	KÖRFER, Martin et al.	)	
		)	
Serial No.:	To Be Assigned	)	Group Art Unit: To Be Assigned
		)	
Filed:	Concurrent Herewith	)	Examiner: To Be Assigned
		)	
For:	Process for the Preparation of	)	
	$\alpha$ -Amino Acids by Hydrolysis of	)	
	Hydantoins at Elevated Pressure and	)	
	Elevated Temperature	)	

**CLAIM FOR FOREIGN PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Relating to the above-identified United States patent application, and under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of German Application No. 102 38 212.3, filed in Germany on August 21, 2002.

In support of Applicants' claim for priority, a certified copy of said German application is attached hereto.

Respectfully submitted,

SMITH, GAMBRELL & RUSSELL, LLP



By: Robert G. Weilacher, Reg. No. 20,531

Dated: July 30, 2003  
Suite 3100, Promenade II  
1230 Peachtree Street, N.E.  
Atlanta, Georgia 30309-3592  
Ph: (404) 815-3593  
Fax: (404) 685-6893

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

102 38 212.3

**Anmeldetag:**

21. August 2002

**Anmelder/Inhaber:**

Degussa AG, Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Aminosäuren durch  
Hydrolyse von Hydantoinen bei erhöhtem Druck und  
erhöhter Temperatur

**IPC:**

C 07 C 323/58

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 1. April 2003

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Faust'.

Faust

**Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Aminosäuren durch  
Hydrolyse von Hydantoinen bei erhöhtem Druck und erhöhter  
Temperatur**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
5  $\alpha$ -Aminosäuren durch Hydrolyse von Hydantoinen in Gegenwart  
von Wasser und wenigstens einem Metalloxid unter den  
Bedingungen, dass alle Edukte infolge hohen Drucks und  
hoher Temperatur vollständig im Wasser gelöst sind und  
neben der festen Phase des Metalloxids nur eine weitere  
10 Phase im Reaktor vorliegt.

**Stand der Technik**

Aus der US-A 2,557,920 ist bekannt, dass  $\alpha$ -Aminosäuren  
durch Verseifung von Hydantoinen unter Verwendung von  
Natriumhydroxid entstehen. Bei diesen Verfahren werden aber  
15 mindestens 3 Mol Natriumhydroxid je Mol Hydantoin benötigt.  
Analog verhält es sich beim Einsatz von Kaliumhydroxid.

In der DE-PS 19 06 405 wird die Hydrolyse von 5-(2-  
Methylmercaptoethyl)-hydantoin unter Verwendung einer  
wässrigen Lösung von Alkalicarbonat und/oder  
20 Alkalihydrogencarbonat beschrieben. Während der Hydrolyse  
werden Ammoniak und Kohlendioxid laufend entfernt. Von den  
Alkalicarbonaten wird Kaliumcarbonat bevorzugt; es wird ein  
Mol-Verhältnis Hydantoin zu Alkali von 1:1 bis 1:5  
angewendet. Die Hydrolyse wird unter Druck bei 120 bis  
25 220°C durchgeführt. Die Alkalimethioninatlösung wird zur  
Freisetzung von D,L-Methionin mit Kohlendioxid verwendet;  
die Mutterlauge aus der Abtrennung des auskristallisierten  
Methionins wird im Kreislauf gegebenenfalls mit  
Ausschleusung von 1 - 2 % wieder zur Hydrolyse des  
30 Hydantoins eingesetzt.

Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Aminosäuren aus  
Hydantoinen ohne gleichzeitige Produktion von Salzen werden  
in der JP 03-95145A und in der JP 03-95146A beschrieben.

Die Hydantoine werden hierbei unter Zugabe von Wasser und Katalysatoren aus Metalloxiden (z. B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) bei Temperaturen zwischen 80 und 220°C unter Abspaltung von Ammoniak verseift. Dieses geschieht diskontinuierlich während eines Zeitraums von 10 Minuten bis zu 10 Stunden in einem gerührten Autoklaven, in dem sich ein Druck einstellt, der in etwa dem Dampfdruck von Wasser bei der eingestellten Temperatur entspricht. In dem Autoklaven befinden sich dementsprechend mindestens zwei Phasen: eine Flüssig- und eine Gasphase.

Die in JP 3-95145A und in JP 3-95146A beschriebenen batchweise oder auch kontinuierlich durchgeführten Verfahren führen bei den beschriebenen Verweilzeiten zur Bildung zahlreicher Nebenprodukte in relativ hohen Konzentrationen. Für die Herstellung von Methionin werden Ausbeuten von max. 69 % angegeben.

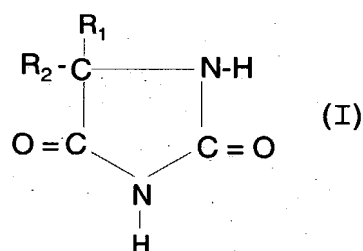
Ein anderer Weg zur kontinuierlichen Herstellung von Methionin ohne die Herstellung eines Salzes als Nebenprodukt wird in der FR-A 27 85 609 beschrieben.

Ausgehend vom Aminonitril des Methionins, das unter Zugabe eines Ketons (Aceton) als homogenem Katalysator bei 10 bis 40°C zum Methioninamid hydratisiert wird, wird das so erhaltene Methioninamid zwischen 100 und 180°C zu Methionin hydrolysiert. Eine weitere Möglichkeit zur Durchführung dieser Hydrolyse besteht in einer heterogen katalysierten Reaktion bei ca. 100°C und 1 bar, bei der Katalysatoren aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{ZrO}_2$  verwendet werden können. Hierbei wird der bei der Reaktion entstehende Ammoniak entfernt.

Der notwendige Zusatz eines Ketons zur Verseifung des Aminonitrils des Methionins zum Methioninamid erfordert weitere aufwendige Aufarbeitungsschritte.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Aminosäuren bereitzustellen, bei dem man Hydantoine ohne Anfall von Abfallsalzen verseift und die  $\alpha$ -Aminosäuren in hoher Ausbeute erhält.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Aminosäuren durch Hydrolyse von Hydantoinen der allgemeinen Formel



in der bedeuten

- 10  $R_1, R_2$ : gleich oder verschieden,  
Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1-6  
C-Atomen, insbesondere Methyl, Ethyl,  
Propyl, geradkettig oder verzweigt oder  
Alkylenreste mit 1-6 C-Atomen, die zu  
15 einem Ring geschlossen sind, wenn  $R_1$  und  $R_2$   
Alkylen bedeuten, oder wenn  $R_1$  oder  $R_2$   
Alkylen bedeuten, an Methylthio-, Mercapto-,  
Hydroxyl-, Methoxy-, Aminogruppen oder  
Halogenatome, insbesondere Fluor oder Chlor,  
20 gebunden sind,

$R_1$  oder  $R_2$ : eine Phenylgruppe, die gegebenenfalls  
Methyl-, Hydroxylgruppen oder Halogenen,  
insbesondere Fluor oder Chlor substituiert  
ist,

- 25 in Gegenwart von Wasser, Ammoniak und wenigsten einem  
Metalloxid als Katalysator, ausgewählt aus der Gruppe  $TiO_2$ ,

TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO und ZrO<sub>2</sub> in einem  
Verseifungsreaktor unter Bedingungen, bei denen alle  
Edukte vollständig im Wasser gelöst sind und neben der  
festen Phase des Metalloxids in dem Reaktor nur eine  
5 weitere Phase vorliegt.

Alkylen oder Alkylenrest entspricht einem zweiwertigen  
gesättigten Kohlenwasserstoffrest.

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> bedeuten bevorzugt:

R <sub>1</sub>	Wasserstoff,
10 R <sub>2</sub>	Isopropyl, 2-Methylpropyl, Phenyl oder
	Wasserstoff,

so dass aus den Hydantoinen durch Verseifung Valin, Leucin,  
Phenylalanin oder Glycin gebildet werden.

Besonders bevorzugt ist das Hydantoin, indem R<sub>1</sub> bzw. R<sub>2</sub> für  
15 Wasserstoff und R<sub>2</sub> bzw. R<sub>1</sub> für den 2-Methylthioethylrest  
stehen, so dass Methionin als Produkt hergestellt wird.

Die Reaktion (Hydrolyse, Verseifung) wird im allgemeinen  
bei einer Temperatur von 120 bis 250°C, bevorzugt 150 bis  
210°C, und einem Druck von 80 bis 300 bar, insbesondere  
20 110 bis 200 bar, durchgeführt. Unter diesen Bedingungen  
befindet sich das Reaktionsgemisch (Hydrolysegemisch) in  
einem Zustand, in dem die Grenzfläche zwischen flüssiger  
und gasförmiger Phase verschwindet.

Reaktionsverlängsamende Transportwiderstände an weiteren  
25 Phasengrenzen als den Oberflächen der festen Oxide sind  
somit nicht mehr vorhanden.

Dies drückt sich in einer kurzen Reaktionszeit aus, die im  
allgemeinen in einem Bereich von 10 bis 120 sec liegt,  
insbesondere 20 bis 80 sec.

Die Hydrolyse wird im allgemeinen in Gegenwart von 5 bis 40 Mol  $\text{NH}_3$ , insbesondere 25 bis 35 Mol, bezogen auf das Mol Hydantoin, durchgeführt.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die in den Reaktor eingespeiste Hydantoin-haltige Lösung bereits Kohlendioxid in einer Menge von > 0 bis 10 Gew.-%, besonders 0,2 bis 7 Gew.-%, insbesondere 0,4 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Lösung.

10 Ammoniak oder ein gasförmiges Ammoniak/Wasser-Gemisch wird im allgemeinen mit einer Temperatur von 180 bis 500°C, bevorzugt 210 bis 360°C, und einem Druck von 80 bis 300 bar, insbesondere 110 bis 200 bar, in den Verseifungsreaktor eingespeist, ebenso wie die oben genannte Hydantoin-haltige Lösung, die gegebenenfalls  $\text{CO}_2$  15 enthält.

Das Ammoniak/Wasser-Gemisch besteht im allgemeinen zu 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 40 Gew. %, aus Ammoniak, der Rest besteht aus Wasser.

20 Die Hydantoine liegen im Hydrolysegemisch im allgemeinen in einer Konzentration von 150 bis 600 g/l, insbesondere 200 bis 450 g/l vor.

Bevorzugt vermischt man Ammoniak oder ein Ammoniak/Wasser-Gemisch mit der Hydantoin-haltigen und gegebenenfalls Kohlendioxid enthaltenden Lösung und speist dieses dann in 25 den Reaktor unter Einstellung der gewünschten Drücke und Temperaturen ein, wie sie oben genannt sind (Hydrolysegemisch).

Im allgemeinen vermischt man zur Herstellung dieses Gemisches die bei einer Temperatur von 20 bis 80°C und 80 30 bis 300 bar, insbesondere 110 bis 200 bar vorliegende Hydantoin-haltige Lösung mit einem bei 180°C bis 500°C und 110 bis 200 bar, insbesondere 110 bis 200 bar vorliegenden Ammoniak/Wasser-Gemisch so, dass sich bei der Einspeisung

in dem Reaktor die gewünschte Reaktionstemperatur und der gewünschte Druck einstellen.

Die Hydantoin-haltige Lösung stammt bevorzugt aus den nach der Synthese anfallenden Reaktionsmischungen und enthält  
5 bereits bevorzugt Kohlendioxid.

Der oxidische Katalysator wird in verschiedenen Formen verwendet, sei es als Pulver, in üblicher Weise verformt oder als Festbett.

Es hat sich gezeigt, dass  $\text{TiO}_2$  mit der Kristallform Anatas  
10 besonders geeignet ist.

Im allgemeinen wird der ausgewählte Katalysator in einer Menge von  $> 0$  bis 0,1 kg, bevorzugt von 0,001 bis 0,05 kg, bezogen auf 1 kg des eingesetzten Hydantoins, eingesetzt.

Im Anschluss an die kontinuierlich oder batchweise  
15 durchgeführte Verseifung des Hydantoins werden Ammoniak und Kohlendioxid mit einem Teil des dampfförmigen Wassers von der flüssigen Phase in einer geeigneten Apparatur abgetrennt.

Der Teil des Wasser-Ammoniak-Kohlendioxid-Gemisches, der  
20 bei der Verseifungsreaktion gebildet wurde, wird bevorzugt in die Hydantoin-synthese zurückgeführt oder in der gewünschten Menge dem Verseifungsprozess wieder zugeführt.

Das nach der Abtrennung erhaltene wässrige Gemisch enthält im allgemeinen zu 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die  
25 Gesamtmenge, die gewünschte  $\alpha$ -Aminosäure.

Mit bekannten Maßnahmen lässt man diese auskristallisieren und trennt sie von der Mutterlauge ab.

Die noch nicht umgesetzte Hydantoine enthaltende Mutterlösung wird in den Hydrolyseprozess zurückgeführt und  
30 vor dem Reaktor mit frischer Hydantoin-haltiger Lösung vermischt. Die Mutterlösung macht im allgemeinen mehr als



ca. 30 Vol-% des Reaktionsgemisches aus, das entsprechend frische Hydantoin-haltige Lösung enthält. Um eine Anreicherung von gegebenenfalls vorliegenden Nebenprodukten zu vermeiden, schleust man im allgemeinen 1 bis 2 Vol% der Mutterlauge aus.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können, insbesondere auch bei der Herstellung von Methionin, Mischungen ohne Ausbeuteverlust eingesetzt werden, die bis zu 10 Gew.-% an Nebenprodukten aus der Hydantoinsynthese enthalten.

## Beispiele

## Beispiel 1

Es wird eine auf 60°C erwärmte Lösung enthaltend 20 Gew.-% 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoin, und 3 Gew.-% CO<sub>2</sub> in Wasser, die in erheblichem Umfang Verunreinigungen in Form von 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoinsäure und 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoinsäureamid, Methioninamid, Methioninnitril sowie Methylmercaptopropionaldehydcyanhydrin, Iminonitril und Polymere enthält, mit einer auf 250°C aufgeheizten Lösung bestehend aus 25 Gew.-% Ammoniak und 75 Gew.-% Wasser im Verhältnis 4:7 kontinuierlich bei einem Druck von 150 bar gemischt. Diese Mischung hat dann eine Temperatur von ca. 180°C und wird in einen auf 180°C temperierten und mit Katalysator gefüllten Reaktor eingeleitet. Der Katalysator besteht aus TiO<sub>2</sub> mit der Kristallform Anatas. Die Verweilzeit des Reaktionsgemischs innerhalb des Reaktors ist auf 70 sec eingestellt. Das so erhaltende flüssige Produktgemisch enthält hinter dem Reaktor ca. 4,1 Gew.-% Methionin, 4,9 Gew.-% Methioninamid und 1,9 Gew.-% nicht-reagiertes 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoin. Die molare Ausbeute an Methionin beträgt, bezogen auf die in den Reaktor eintretenden Mengen an 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoin, mehr als 63 %. Hinter dem Reaktor wird die Lösung auf Umgebungsdruck entspannt und Wasser, CO<sub>2</sub> und Ammoniak teilweise abgetrennt. Aus der resultierenden Mutterlauge wird das Methionin auskristallisiert und abfiltriert. Die Reinheit des abgetrennten und getrockneten Methionins ist höher als 95 %.

## Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde die Temperatur des Ammoniak-Wasser-Gemisches auf 200°C und die Temperatur im Reaktor auf 145°C eingestellt. Das so

erhaltene flüssige Produktgemisch enthält hinter dem Reaktor ca. 2,3 Gew.-% Methionin, 2,2 Gew.-% Methioninamid und 5,2 Gew.-% nicht reagiertes 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoin. Die molare Ausbeute an Methionin beträgt,  
5 bezogen auf die in den Reaktor eintretenden Mengen an 5-(2-Methylmerkaptoethyl)-hydantoin, mehr als 35 %.

### Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurde die Temperatur des Ammoniak-Wasser-Gemisches auf 300°C und die  
10 Temperatur im Reaktor auf 210°C eingestellt. Das so erhaltene flüssige Produktgemisch enthält hinter dem Reaktor ca. 2,9 Gew.-% Methionin, 0,5 Gew.-% Methioninamid und 0,1 Gew.-% nicht-reagiertes 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoin. Die molare Ausbeute an Methionin beträgt,  
15 bezogen auf die in den Reaktor eintretenden Mengen an 5-(2-Methylmerkaptoethyl)-hydantoin, mehr als 45 %.

### Beispiel 4

Es wird eine auf 60°C erwärmte Lösung (Edukt) enthaltend 19,5 Gew.-% 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoin, und 2,8  
20 Gew.-% CO<sub>2</sub> in Wasser, die in erheblichem Umfang Verunreinigungen in Form von 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoinsäure und 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoinsäureamid, Methioninamid, Methioninnitril sowie Methylmercaptopropionaldehydcyanhydrin, Iminonitril und  
25 Polymere enthält, mit einer auf 305°C erhitzten Lösung Lösung bestehend aus 29 Gew.-% Ammoniak und 71 Gew.-% Wasser im Verhältnis 1:1 kontinuierlich bei einem Druck vom 150 bar gemischt. Diese Mischung hat dann eine Temperatur von 180°C und wird in einen auf 180°C temperierten und mit  
30 Katalysator gefüllten Reaktor eingeleitet. Der Katalysator besteht aus TiO<sub>2</sub> mit der Kristallform Anatas. Die Verweilzeit des Reaktionsgemischs innerhalb des Reaktors ist auf 80 sec eingestellt. Das so erhaltende flüssige Produktgemisch enthält hinter dem Reaktor ca. 3,4 Gew.-%

Methionin, 4,8 Gew.-% Methioninamid und 6,0 Gew.-% nicht-reagiertes 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoin. Die molare Ausbeute an Methionin beträgt, bezogen auf die in den Reaktor eintretenden Mengen an 5-(2-Methylmerkaptoethyl)-hydantoin, mehr als 40 %. Hinter dem Reaktor wird die Lösung auf Umgebungsdruck entspannt und Wasser, CO<sub>2</sub> und Ammoniak werden teilweise abgetrennt. Aus der resultierenden Mutterlauge wird das Methionin auskristallisiert und abfiltriert. Die Reinheit des abgetrennten und getrockneten Methionins ist höher als 85,5 %.

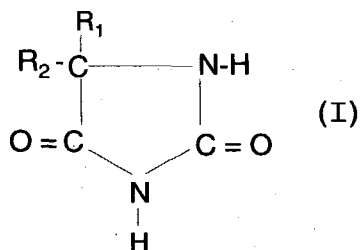
Das verbliebene Filtrat wird im Verhältnis 10:3 mit frischem Edukt vermischt. Ein Teil des vorher abgetrennten Ammoniak-CO<sub>2</sub>-Wasser-Gemisches wird wieder auf 150 bar verdichtet und auf 320°C erhitzt und der Mischung aus Filtrat und Edukt bei 150 bar zugeführt.

Diese Mischung wird wieder in den auf 180°C temperierten und mit Katalysator gefüllten Reaktor geleitet, wobei die Temperatur und die Verweilzeit denen des ersten Durchlaufs entsprechen. Das so erhaltene flüssige Produktgemisch enthält hinter dem Reaktor ca. 3,7 Gew.-% Methionin, 4,3 Gew.-% Methioninamid und 3,8 Gew.-% nicht-reagiertes 5-(2-Methylmercaptoethyl)-hydantoin. Die molare Ausbeute an Methionin beträgt, bezogen auf die in den Reaktor eintretenden Mengen an 5-(2-Methylmerkaptoethyl)-hydantoin, mehr als 73 %.

Hinter dem Reaktor werden Wasser, CO<sub>2</sub> und Ammoniak wieder teilweise abgetrennt und die Lösung auf Umgebungsdruck entspannt. Aus der resultierenden Mutterlauge wird das Methionin auskristallisiert und abfiltriert. Die Reinheit des abgetrennten und getrockneten Methionins ist höher als 85,1 %.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Aminosäuren durch Hydrolyse von Hydantoin der allgemeinen Formel



in der bedeuten

$\text{R}_1, \text{R}_2$ : gleich oder verschieden,  
 Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1-6  
 C-Atomen, geradkettig oder verzweigt  
 oder Alkylenreste mit 1-6 C-Atomen, die  
 zu einem Ring geschlossen sind, wenn  $\text{R}_1$   
 und  $\text{R}_2$  Alkylen bedeuten, oder wenn  $\text{R}_1$   
 oder  $\text{R}_2$  Alkylen bedeuten, an  
 Methylthio-, Mercapto-, Hydroxyl-,  
 Methoxy-, Aminogruppen oder  
 Halogenatome, insbesondere Fluor oder  
 Chlor, gebunden sind,  
 $\text{R}_1$  oder  $\text{R}_2$ : eine Phenylgruppe, die gegebenenfalls  
 Methyl-, Hydroxylgruppen oder  
 Halogenen, insbesondere Fluor oder  
 Chlor substituiert ist,

in Gegenwart von Wasser, Ammoniak und wenigsten einem  
 Metalloxid als Katalysator, ausgewählt aus der Gruppe  
 $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{ZrO}_2$  in einem  
 Verseifungsreaktor unter Bedingungen, bei denen alle  
 Edukte vollständig im Wasser gelöst sind und neben der

festen Phase des Metalloxids in dem Reaktor nur eine weitere Phase vorliegt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
5 dass man die Reaktion (Hydrolyse, Verseifung) bei einer Temperatur von 120 bis 250°C und einem Druck von 80 bis 300 bar (250.000 hPas) in Gegenwart von Kohlendioxid durchführt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
10 dass man den Ammoniak gegebenenfalls in Form eines Wasser/Ammoniak-Gemisch in einer Menge von 5 bis 40 Mol  $\text{NH}_3$ , bezogen auf das Mol Hydantoin, mit der Hydantoin-haltigen Lösung vermischt und unter Einstellung der gewünschten Temperaturen und Drücke in den Verseifungsreaktor einspeist.
- 15 4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die das Wasser/Ammoniak-Gemisch oder die gegebenenfalls Ammoniak und gegebenenfalls Kohlendioxid enthaltende Hydantoin-haltige Lösung mit einer Temperatur von 180 bis 500°C  
20 unter Druck einspeist.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$  Wasserstoff und  $R_2$  dem Isopropyl-, 2-Methylpropyl- oder Phenylrest oder Wasserstoff entsprechen.
- 25 6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$  Wasserstoff und  $R_2$  dem Methylthioethylrest entsprechen.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
30 dass die Hydantoine in dem Hydrolysegemisch in einer Konzentration von 150 bis 600 g/l vorliegen.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man  $\text{TiO}_2$  mit der Kristallform Anatas einsetzt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das (die) Metalloxid(e) in Form eines Festbetts einsetzt.
10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator in einer Menge von > 0 bis 0,1 kg, bezogen auf 1 kg Hydantoin, einsetzt.
11. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Verfahren kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich durchführt.
12. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
- 12.1 im Anschluss an die Verseifung und die Druckerniedrigung bei der Ausschleusung des nach der Hydrolyse erhaltenen Gemisches aus dem Verseifungsreaktor Ammoniak und Kohlendioxid zusammen mit Wasserdampf von der flüssigen Phase abtrennt,
- 12.2 den bei der Hydrolysereaktion gebildeten Ammoniak- und Kohlendioxidmengen entsprechenden Anteil gegebenenfalls in die Hydantoinsynthese zurückführt,
- 12.3 den restlichen Teil der Ammoniak- und Kohlendioxidmengen bei einer Temperatur von 180 bis 500°C, bevorzugt 210 bis 360°C, und einem Druck von 80 bis 300 bar, insbesondere 110 bis 200 bar in den Verseifungsreaktor (Hydrolisereaktor) einspeist,
- 12.4 aus der abgetrennten wässrigen Phase die gewünschte  $\alpha$ -Aminosäure isoliert,

12.5 den restlichen, nicht umgesetztes Hydantoin  
enthaltenden Teil (Mutterlösung) vor dem  
Verseifungsreaktor (Hydrolysereaktor) mit  
frischer Hydantoin-haltiger Lösung vermischt  
und

5

12.6 in den Verseifungsreaktor einspeist.



### Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Aminosäuren durch Hydrolyse von Hydantoinen in Gegenwart  
5 von Wasser und wenigstens einem Metalloxid unter den Bedingungen, dass alle Edukte infolge hohen Drucks und hoher Temperatur vollständig im Wasser gelöst sind und neben der des Metalloxids im Reaktor nur eine weitere Phase vorliegt.